Ueber einige Derivate des
Monobromphenylchlorphosphins,
die bei dessen Darstellung entstehenden
Nebenprodukte und deren Derivate

Inaugural - Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

H. Albrecht

aus Köln a. Rh.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1902

SEINEN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549205_0157

Einleitung.

Während früher in die aromatischen Kohlenwasserstoffe hauptsächlich nur die Halogene, sowie Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff eingeführt werden konnten, ist von A. Michaelis und seinen Schülern auch der Phosphor, das Arsen, Antimon und Wismut, das Bor und Silicium, Blei und Zinn eingeführt worden.

Für diese Arbeit sind die Verbindungen des Phosphors von besonderem Interesse, es sei daher in folgenden auf sie etwas näher eingegangen.

Schon im Jahre 1846 trat P. Thénard[1] mit einer Veröffentlichung über organisch aliphatische Phosphorverbindungen hervor. Er liess Phosphorcalcium auf Chlormethyl einwirken und erhielt hierbei das Trimethylphosphin $P(CH_3)_3$ und den selbstentzündlichen, dem Kakodyl entsprechend constituierten zweifach Phosphorwasserstoff $(CH_3)_2 P-P (CH_3)_2$[2]. 1855 erhielten A. Cahours und A. W. Hofmann[3] durch Einwirkung von Phosphornatrium auf Jodmethyl das Tetramethylphosphoniumjodid $P CH_3)_4 J$ und 1857 aus Phosphorchlorür und Zinkalkylen die tertiären Phosphine.

1) Compt. reud. 21, 144.
2) Compt. reud. 25, 892.
3) Compt. reud. 41, 831.

Die sekundären und primären Phosphine erhielt A. W. Hofmann[1] erst 1871 durch Erhitzen von Alkyljodiden mit Jodphosphonium bei Gegenwart von Zinkoxyd.

Alle drei Phosphinarten leiten sich von Phosphorwasserstoff PH_3 ab. Je nachdem in diesem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome durch organische Radikale ersetzt sind, bezeichnet man sie als primäre, sekundäre oder tertiäre Phosphine. Ebenfalls 1871 stellte A. W. Hofmann[2] Phosphorverbindungen mit aromatischen Resten dar, so das Benzylphosphin $C_6H_5 . CH_2 . PH_2$ aus Benzylchlorid, Jodphosphonium und Zinkoxyd. Während so die Bindung aliphatischer Radikale an Phosphor gelungen war, gelang es erst 1873 A. Michaelis die bisher noch nicht bekannten wahren aromatischen Phosphine darzustellen; d. h. solche in denen der Rest PCl_2- oder $PCl=$ direkt an den Benzolkern gebunden war. Bei dem oben erwähnten Benzylphosphin ist der Phosphor mit der Seitenkette verknüpft. A. W. Hofmann bemerkte selbst in seiner Abhandlung, dass zur Darstellung eines wirklichen Phenylphosphins ein ganz neuer Weg eingeschlagen werden müsse. —

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der aromatischen Chlorphosphine wählte A. Michaelis das Phosphortrichlorid. Der Rest PCl_2 der sich auf dreierlei Weise in die Kohlenwasserstoffe einführen liess, wurde auf Vorschlag von A. Michaelis[3] als Chlorphosphin bezeichnet. Zu seiner Bindung an das einwertige Radikal Phenyl C_6H_5- wurde Benzol und Phosphortrichlorid dampfförmig durch ein glühendes

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, 372.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 100.
3) Lieb. Ann. d. Chem. 260, 1.

Rohr geleitet. Hierbei bildet sich das Phenylchlorphosphin nach folgender Gleichung.[1]

$$P Cl_3 + C_6 H_6 = C_6 H_5 . P Cl_2 + HCl.$$

Bei Benzol giebt dieses Verfahren befriedigende Ausbeuten, während schon beim Toluol das Phosphortrichlorid vorzugsweise nur auf die Seitenkette einwirkt.

Als zweite allgemein anwendbare Methode liess A. Michaelis entsprechende Quecksilberverbindungen im Druckrohr bei höherer Temperatur einwirken z. B.

$$PCl_3 + Hg\begin{matrix}<^{C_6 H_5}\\ _{C_6 H_5}\end{matrix} = C_6 H_5 PCl_2 + C_6 H_5 Hg Cl.$$

Doch blieb die Ausbeute meistens weit hinter der erwarteten zurück.

Einen dritten, bessere Ausbeute liefernden Weg fand A. Michaelis[2] in der Friedel Kraft'schen Synthese. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe (150 g) oder auch eine Anzahl Substitutionsprodukte derselben wurden mit Phosphortrichlorid, (200 g) bei Gegenwart von sublimiertem Aluminiumchlorid, (30 g) 36 Stunden unter sorgfältigem Abschluss der Luftfeuchtigkeit erhitzt. Dann entstanden, unter anfänglicher Bildung von Aluminiumchloriddoppelverbindungen, durch Abspaltung von Salzsäure, die Chlorphosphine.

$$C_6 H_6 + PCl_3 + Al Cl_3 = C_6 H_5 PCl_2 + HCl + Al Cl_3.$$

Der Kolbeninhalt wurde nach dem Erkalten mit niedrig siedendem, (unter 100 °), wasserfreien Petroläther ausgeschüttelt und das Chlorphosphin aus diesem Lösungsmittel unter jeweilig wechselnden Vorschriften

1) Lieb. Ann. d. Chem. 181, 283 mit Zeichnung.
2) Lieb. Ann. d. Chem. 212, 203.

abdestilliert. Nach dem Extrahieren bleibt im Reaktionskolben bei allen Chlorphosphinen eine dicke Flüssigkeit zurück, die nach dem Entfernen des noch anhaftenden Petroläthers und Phosphortrichlorids erstarrt.

Je nachdem im Phosphorchlorür ein oder zwei Chloratome durch je einen einwertigen Rest ersetzt sind, unterscheidet A. Michaelis primäre und sekundäre Chlorphosphine. Verbindungen in denen alle drei Chloratome substituiert sind, fallen mit den tertiären Phosphinen zusammen.

$C_6H_5PCl_2$ — prim.

$(C_6H_5)_2PCl$ — sek. Phenylchlorphosphin

$(C_6H_5)_3P$ — tert. Phosphin. Triphenylphosphin.

Für meine Zwecke stellte ich nach der letzten Methode aus Brombenzol, Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid das Monobromphenylchlorphosphin dar und erhielt aus den oben angeführten Mengen 20 g Ausbeute.

$$BrC_6H_5 + PCl_3 + AlCl_3 = BrC_6H_4 . PCl_2 + HCl + AlCl_3.$$

Bis zu einem gewissen Grade waren die Derivate dieses Chlorphosphin schon von Gundermann[1] erhalten worden.[2] So das Tetrachlorphosphin, das Oxychlorphosphin, die phosphinige und Phosphinsäure, sowie die Nitrobromphenylphosphinsäure, hingegen noch nicht die Amidobromphenylphosphinsäure und kein tertiäres Bromphenylphosphin. Die Verbindungen des analogen Monochlorphenylchlorphosphins[3] waren alle

1) E. Gundermann. Inaug.-Dissert. Rost. 1894.
2) Lieb. Ann. d. Chem. 293, 237—248.
3) Ludw. Eifler. Inaug.-Diss. Rostock 1894.

bekannt. Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis unternahm ich es daher, die fehlenden Derivate der Bromverbindung darzustellen, was mir bei beiden gelang. Gleichzeitig unterzog ich das nach dem Ausschütteln zurückbleibende zähflüssige braungelbe Harz, dessen Menge stets beträchtlich grösser war, wie die des angewandten Aluminiumchlorids, einer eingehenden Untersuchung. Teilweise ist das schon von Gundermann[1] geschehen, der daraus eine sogenannte isomere Bromphenylphosphinsäure isolierte, ohne jedoch genauer auf sie einzugehen. Ich erhielt die Verbindung ebenfalls und unterzog sie einem näheren Studium, wobei sie sich, wenn auch nicht einwandsfrei, als stellungsisomer mit der p. Bromphenylphosphinsäure erwies. Ausser dieser gewann ich einen Teil des Chlorphosphins in Form seiner phosphinigen Säure. Ferner enthielt der Rückstand ein halogeniertes, sekundäres Chlorphosphin, das ich in guter Ausbeute als Säure isolierte. Es war dies die Dibromdiphenylphosphinsäure $(Br\,C_6\,H_4)_2\,PO\,.\,OH$. Während die primären Phosphinsäuren mehr oder weniger leicht in Wasser löslich sind, zeichnete sich diese sekundäre halogenierte Säure, ebenso wie einige andere noch zu erwähnende ähnliche Verbindungen, durch ihre Unlöslichkeit darin aus.

Weiter erhielt ich noch drei gut krystallisierende Substanzen, Bromphosphinsäuren, die jedoch nicht näher untersucht wurden, da die Ausbeute nur gering war und sie auch keine ständig sich bildenden Produkte waren. Als letzter Teil blieb bei der Untersuchung

1) Lieb. Ann. d. Chem. 293, 244.

amorpher Phosphor in ziemlicher Menge zurück. Die Reaktion nach Friedel Kraft verläuft also nicht in so einfachem Sinne wie die obige Gleichung angiebt.

Aus Rückständen anderer Chlorphosphine wurde entweder die diesem entsprechende phosphinige, oder die sekundäre Phosphinsäure gewonnen.

So isolierte Panek[1] bei der Darstellung des Tolylchlorphosphines als einziges Nebenprodukt etwas tolylphosphinige Säure.

$$C_6 H_4 CH_3 P(OH)_2,$$

A. Schenk[2] beim Methylbenzylamidophosphenylchlorid das methylbenzylamidophenylphosphinigsauren Natriums

$$Na H PO_2 . C_6 H_4 . N . CH_3 C_7 H_7 + 2 H_2O.$$

A. Buss[3] beim Diphenylchlorphosphin etwas phosphinige Säure $C_6 H_5 . C_6 H_4 PO_2 H_2$.

Diese Verbindungen wurden auf gleiche Weise aus dem Rückstand gewonnen, indem die Genannten diesen mit Wasser zersetzten, dem entstandenen breiartigen Produkt die gebildete Säure durch Verreiben mit wässrigem Ammoniak (A. Schenk mit Natriumkarbonatlösung) entzogen und sie aus der filtrierten Lösung mit konzentrierter Salzsäure fällten.

Von sekundären Verbindungen wurden die folgenden isoliert:

Bei der Darstellung des Pseudocumylchlorphosphins wurde von F. Rothe[4] als Nebenprodukt die Dipseudocumylphosphinsäure[5] erhalten,

---

1) Lieb. Ann. d. Chem. 212, 208.
2) Lieb. Ann. d. Chem. 260, 36.
3) A. Buss. Inaug.-Dissert. Rostock 1897.
4) Rothe, Inaug.-Dissert. Rostock 1892.
5) Lieb. Ann. d. Chem. 294, 25.

$[C_6 H_2 (CH_3)_3]_2$ PO OH und zwar in solcher Menge, dass diese 20 % des angewandten Pseudocumols entsprach. O. Meyer[1] gewann eine Dicumylphosphinsäure[2] $(C_9 H_{11})_2$ PO . OH, Lewschinski die Diäthyldibenzolphosphinsäure[3] in ähnlicher Weise $(C_8 H_9)_2$ PO . OH.

1) O. Meyer. Inaug.-Dissert. Rostock 1893.
2) Lieb. Ann. d. Chem. 294, 52.
3) Lieb. Ann. d. Chem. 293, 321.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial stellte ich mir das zuerst von Gundermann[1] erhaltene Monobromphenylchlorphosphin[2] dar. Ich erhitzte ein Gemisch von 150 g Brombenzol und 200 g frisch destilliertem Phosphortrichlorid mit 30 g käuflichem Aluminiumchlorid 36 Stunden, anfangs gelinde, später stärker am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten wurde das ölige Reaktionsprodukt mit wasserfreiem Petroläther, der zwischen 40 und 50° siedete, bis zur Zähflüssigkeit ausgeschüttelt. Das Chlorphosphin isolierte ich durch fraktionierte Destillation bei gewöhnlichem Druck, unter Hindurchleiten eines Stromes getrockneter Kohlensäure. Die mittlere Ausbeute betrug pro Ansatz 15 g vom Siedepunkt 271—272°.

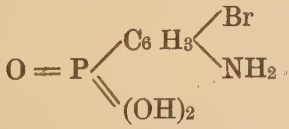
Längeres Erhitzen, ein Arbeiten mit ganz frischem, selbst bereiteten Aluminiumchlorid, oder ein Mehrzusatz desselben, nachdem die Salzsäureentwickelung nachgelassen hatte, verbesserten die Ausbeute nicht. Wohl aber war dies der Fall wenn ich die Destillation der über 200° siedenden Anteile im Vakuum fortsetzte, wodurch ich

1) Gundermann. Inaug.-Dissert. Rostock 1894.
2) Lieb. Ann. d. Chem. 293, 237.

etwa 20 g pro Ansatz erhielt. Das Phosphin ging glatt zwischen 145 und 146° bei 14 mm. Druck über. In dasselbe leitete ich unter anfänglicher Kühlung Chlor ein. Das gebildete feste Tetrachlorphosphin zersetzte ich vorsichtig mit Wasser; dadurch entstand zunächst flüssiges Oxychlorphosphin und hieraus die Bromphenylphosphinsäure, die nach dem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt 202° zeigte. Diese wurde mit der siebenfachen Menge rauchender Salpetersäure einige Minuten am Rückflusskühler erhitzt und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verdrängung der Salpetersäure eingedampft. 16 g der so erhaltenen unreinen Nitrosäure lieferten nach dem Auflösen in 60 g heissem Wasser, nach dem Erkalten 11,5 g reine krystallisierte Säure vom Schmelzpunkt 185°. Aus der eingedampften Mutterlauge wurden noch weitere Mengen gewonnen. Folgende Gleichungen mögen die chemischen Vorgänge veranschaulichen.

1. $Br . C_6 H_4 PCl_2 + Cl_2 = Br . C_6 H_4 PCl_4$.
2. $Br\,C_6 H_4 PCl_4 + H_2O = Br\,C_6 H_4 PO\,Cl_2 + 2 . HCl$.
3. $Br . C_6 H_4 PO\,Cl_2 + 2\,H_2O =$
   $Br . C_6 H_4 PO(OH)_2 + 2\,HCl$.
4. $Br\,C_6 H_4 PO(OH)_2 + NO_2 . OH =$
   $Br\,C_6 H_3 NO_2 PO(OH)_2 + H_2O$.

Amidobromphenylphosphinsäure.



Durch Reduktion der Nitrochlorphenylphosphinsäure mit Zinn und Salzsäure erhielten A. Michaelis und

L. Eifler[1] eine beständige bei 255—260° unter Zersetzung schmelzende Amidochlorphenylphosphinsäure. Zur Darstellung der entsprechenden Amidobromphenylphosphinsäure löste ich 9 g der Nitrosäure in 100 ccm Wasser auf, versetzte mit konz. Salzsäure und fügte die nötige Menge Zinn (11,3 g) in feingeschnittenen Streifen hinzu.

$$Br\,C_6\,H_3\,NO_2\,.\,PO\,(OH)_2 + 3\,Sn + 6\,H\,Cl =$$
$$Br\,.\,C_6\,H_3\,NH_2\,.\,PO\,(OH)_2 + 3\,Sn\,Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Die Lösung erwärmte sich mässig und trübte sich anfangs unter Ausscheidung eines flockigen Niederschlages, der nachher wieder verschwand. Das Zinn begann sich unter schwacher Wasserstoffentwickelung zu lösen. Nach einiger Zeit wurde zur Unterstützung der Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem sich alles Zinn gelöst, war die vorher gelbe Flüssigkeit vollkommen entfärbt. Hierauf verdünnte ich auf das dreifache Volumen mit Wasser und fällte das Zinn aus der heissen Lösung durch Schwefelwasserstoff. Nach dem Absitzen des Niederschlages wurde dieser abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung der meisten Salzsäure auf etwa 10 ccm eingeengt, wieder mit Wasser verdünnt, nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet um etwa noch vorhandenes Zinn gänzlich zu entfernen und dann zur Trocken eingedampft. Die anfangs farblose Flüssigkeit bräunte sich um so intensiver, je konzentrierter sie wurde und als Rückstand blieb ein zäher brauner Syrup. Dieser liess sich mit Alkohol vollständig zu einem weissgelben Pulver

1) L. Eifler. Inaug.-Dissert. Rostock 1894.

verreiben, indem sich der braune Farbstoff auflöste und die in Alkohol unlösliche Säure zurückblieb. Letztere wurde abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen, in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Beim Erkalten schied sich von der Oberfläche an, die Säure in schönen zentralförmig angeordneten etwas braun gefärbten Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren nur wenig die Farbe änderten. Haftete dem Syrup noch Salzsäure an, so löste er sich glatt in Alkohol auf. Um diese gänzlich zu entfernen, verrieb ich den Rückstand innig mit etwas Aether. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade blähte sich die ganze Masse stark auf, wobei die Salzsäure mit dem Aether entwich. Der Rückstand wurde dann mit Alkohol ausgewaschen und wie oben angegeben umkrystallisiert. Die lufttrockene Substanz schmilzt bei 249°, unter Zersetzung und Schwärzung. Aus der Mutterlauge erhielt ich eine weitere Quantität vom selben Schmelzpunkt, im Ganzen aus 9 g Nitrosäure etwa 4 g Amidosäure, was einer Ausbeute von 46 % entspricht. Es ist nicht ratsam grössere Mengen von Nitrosäure auf einmal der Bearbeitung zu unterziehen, da sonst die prozentische Ausbeute beträchtlich sinkt.

Die Amidobromphenylphosphinsäure ist in kaltem Wasser fast, in Alkohol und Aether ganz unlöslich, schwer löslich in viel heissem Wasser, leicht dagegen in Salzsäure und Salpetersäure. Das Analysenresultat war folgendes:

0,1663 g verbrannten mit Kupferoxyd und Bleichromat zu 0,1761 g CO_2 = 0,0480 g,

und 0,0451 g H_2O = 0,0050 g CH_2.

0,2470 g lieferten 12,2 ccm N =
0,0146 g bei 767 mm. und 12°.

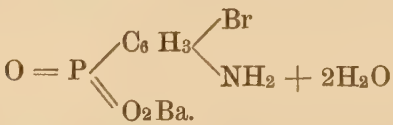
0,1603 g gaben 0,1200 g Ag Br = 0,0511 g Br.

0,3206 g ergaben 0,1386 g $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,0398 g P.

Diese Phosphorbestimmung, sowie alle folgenden, führte ich durch zweistündiges Glühen der Substanz mit ungelöschtem Kalk im Sauerstoffstrom aus.

Berechnet:	Gefunden:
C = 28,57 %	28,88 %
H = 2,78 „	3,02 „
N = 5,55 „	5,93 „
Br = 31,75 „	31,85 „
P = 12,31 „	12,03 „

Amidobromphenylphosphinsaures Barium.



Das Bariumsalz wurde erhalten durch Auflösen von Bariumhydroxyd in einer wässrigen Lösung der Säure, bis zur alkalischen Reaktion, und Fällen des überschüssigen Bariums durch Einleiten von Kohlensäure. Aus der filtrierten und bis zum Auftreten einer Krystallhaut eingedampften Lösung schied sich das neutrale Salz in braunen Blättchen aus, die sich durch Waschen mit Alkohol nicht farblos erhalten liessen.

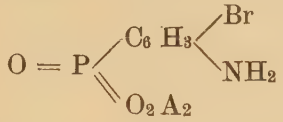
Das Salz ist in Alkohol gänzlich, in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in viel heissem Wasser.

0,3529 g des Salzes verloren bei der Analyse 0,0300 g H_2O = 2 Mol.

0,1965 g gaben 0,1073 g $BaSO_4$ 0,0626 g Ba.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 8,49 %	8,32 %
Ba = 32,08 „	32,10 „

Amidobromphenylphosphinsaures Silber.



Fügt man zu einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure, Silbernitratlösung, so entsteht ein schmutzig-weisser Niederschlag, der sich am Licht nach dem Trocknen bräunt. Er löst sich leicht in Ammoniak und Salpetersäure. Bei der Analyse lieferten 0,2432 g Substanz 0,1948 g Ag. Br = 0,1108 g Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 46,10 %	46,02 %

Versuche zur Diazotierung der Amidobromphosphenylsäure.

A. Michaelis und Benzinger[1] erhielten aus der Amidophosphenylsäure eine beständige Salpetersäure-Diazophosphenylsäure. Die Diazotierung der Amido-

1) Lieb. Ann. d. Chem. 188, 288.

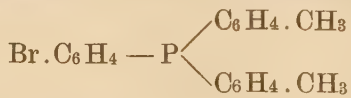
chlorphosphenylsäure gelang L. Eifler[1] nicht. Meine Versuche mit der Amidobromphosphenylsäure hatten ebenfalls keinen Erfolg.

Eine salpetersaure Lösung der letzteren sättigte ich bei gewöhnlicher Temperatur, eine zweite unter Eiskühlung, mit gasförmiger salpetriger Säure. Die erste, auf dem Wasserbade konzentrierte Lösung wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen, die zweite über Natronkalk und Schwefelsäure im Vakuum zur Trockne gebracht. Beide hinterliessen einen zähen braunen Rückstand, der im ersten Falle mit kleinen, jedoch nicht zu isolierenden Krystallnadeln durchsetzt war.

Jetzt behandelte ich beide Produkte mit wässrigem Bariumhydroxyd und fällte im Filtrat sämtliches Barium genau mit Schwefelsäure.

Die filtrierten Lösungen liessen nur braune, bald verharzende Substanzen zurück.

Paraditolylbromphenylphosphin.



Das Triphenylphosphin wurde von A. Michaelis und Gleichmann[2] durch Einwirkung von Na auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Phosphenylchlorid und Brombenzol erhalten. Später fanden A. Michaelis und Reese,[3] dass diese Methode allgemein anwendbar war zur Darstellung der tertiären aromatischen Verbindungen der Stickstoffgruppe. C. Dörken[4] erhielt

1) L. Eifler. Inaug.-Dissert. Rostock 1894.
2) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 15, 802.
3) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 15, 1610.
4) C. Dörken. Inaug.-Diss. Rost. 1888.

so das Ditolylphenylphosphin und das Diphenyltolylphosphin, L. Eifler[1] in guter Ausbeute und verhältnismässig leicht das Paraditolylchlorphosphenylphosphin vom Schmelzpunkt 115 °. Auf analoge Weise versuchte ich nach folgender Gleichung das Paraditolylbromphenylphosphin zu erhalten.

$$P\begin{cases}C_6H_4Br\\ \boxed{Cl_2 + 2\,Na_2 + Br_2}\,(C_7H_7)_2\end{cases} = $$

$$= P\begin{cases}C_6H_4Br\\ (C_7H_7)_2\end{cases} + 2\,NaCl + 2\,NaBr.$$

Ich löste 25,8 g Bromphenylchlorphosphin und 34,2 g p.Bromtoluol in 100 ccm. wasserfreiem Aether. Dieses Gemisch gab ich in einen Kolben, der 300 ccm. Aether und 19 g fein geschnittenes Natrium enthielt, versah diesen mit Rückflusskühler und verschloss oben mit einem Chlorcalciumrohr. Allmählich erwärmte sich der Kolbeninhalt und schliesslich geriet der Aether in lebhaftes Sieden, das ich durch zeitweiliges Abkühlen mässigte. Nach 2 bis 3 Stunden war die Reaktion jedesmal zu Ende, ich erwärmte dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Das Natrium hatte sich mit einer dicken dunkelblauen Kruste überzogen. Die ätherische Lösung wurde abfiltriert. Anfangs klar, trübte sich das Filtrat bald an der Luft, um später unter Absetzung eines, an der Gefässwandung fest haftenden öligen Produktes wieder klar zu werden. Vom letzteren goss ich ab und dampfte ein. Als Rückstand blieben 23 g eines dicken gelben Oeles, das

---

1) L. Eifler. Inaug.-Diss. Rost. 1894.

sehr deutlichen Phosphingeruch besass. Durch Anwendung von Kältemischung war es nicht krystallinisch zu erhalten. Aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel oder Mischungen derselben resultierte bei noch so langsamem Verdampfen irgend etwas festes. Einmal erhielt ich allerdings aus Eisessig einige sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 113°. Auflösen des Oeles in konzentrierter Salzsäure und wieder ausfällen mit Wasser hatte keinen Erfolg.

Jetzt suchte ich eine Reinigung durch das Quecksilberdoppelsalz zu erreichen. Die alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes versetzte ich mit überschüssiger alkoholischer Quecksilberchloridlösung. Der entstehende weisse Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren mit Alkohol ausgewaschen. Er löste sich zum grössten Teil spielend leicht in Chloroform. Aus dieser mit Alkohol versetzten Lösung fällte ich das Quecksilber quantitativ durch Schwefelwasserstoff. Das eingedampfte Filtrat liefert wieder einen zähen harzigen Körper aus dem auch durch die verschiedensten Lösungsmittel kein krystallisiertes Produkt erhalten werden konnte.

Nun digerierte ich den in Chloroform schwer löslichen Teil des Niederschlages mit Chloroform-Alkohol und arbeitete im übrigen wie vorhin. Das beim Verdampfen zurückbleibende Oel erstarrte bald und gab in heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten sehr schöne sternförmig gruppierte. etwa 4 mm. lange weisse Prismen, deren konstanter Schmelzpunkt bei 123° lag. Diese stellten die gesuchte Verbindung dar, wie die Analyse ergab. Es lässt sich also das reine Phosphin nur aus dem in Chloroform schwer löslichen Teil des Quecksilberdoppel-

salzes erhalten. Von diesem sammelte ich von verschiedenen Ansätzen schliesslich so viel, dass ich daraus 4 g reines Phosphin erhielt. Bei der Analyse desselben stiess ich auf Schwierigkeiten, indem die Bestimmung des Kohlenstoffs nach der gebräuchlichen Verbrennungsmethode bis zu 19 und mit Platinmohr verbrannt, noch 2 % zu wenig gab. Ich bestimmte deshalb den Kohlenstoff für sich nach Messinger und erhielt hierbei bessere Resultate.

I. 0,1471 g Substanz lieferten 0,3473 g CO_2 = 0,0947 g C.

II. 0,1653 g gaben 0,3922 g CO_2 = 0,1070 g C.

0,1800 g verbrannten zu 0,0831 g H_2O = 0,0092 g H_2

0,1518 g lieferten 0,0780 g AgBr = 0,0336 g Br.

0,4376 g ergaben 0,1274 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0356 g P.

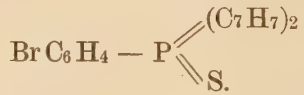
Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 65,05 %	64,40 %	64,71 %
H = 4,88 „	5,13 „	—
Br = 21,68 „	21,86 „	—
P = 8,40 „	8,15 „	—

Das p.Bitolylbromphenylphosphin ist geruchlos, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, in conc. Salzsäure, Chloroform, Benzol und Aether, schwer in kaltem Alkohol. In Wasser ist es unlöslich. Es schmilzt wie angegeben bei 123°. Um die geringe Ausbeute an Phosphin zu verbessern, suchte ich nach anderen Darstellungsmethoden. Ich wechselte zunächst in der Wahl der Verdünnungsmittel, indem ich statt Aether, Benzol

und verschiedene Ligroïne anwandte. Ich erhielt jedoch umsomehr des schwer löslichen Quecksilberdoppelsalzes, je niedriger das Verdünnungsmittel siedete, sodass Aether immer noch das beste blieb. Dann erhitzte ich ein Gemisch von Bromphenylchlorphosphin mit überschüssigem Toluol und Aluminiumchlorid bis zum Aufhören der anfangs lebhaften Salzsäureentwickelung. Ich erhielt hierbei zwar geringe Mengen eines in perlmutter glänzenden Blättchen krystallisierten Produktes, dessen Eigenschaften jedoch nicht denen des gesuchten Phosphins entsprachen.

Zuletzt erhitzte ich p.Quecksilberditolyl mit Bromphenylchlorphosphin für sich und mit verschiedenen Lösungsmitteln, am Rückflusskühler, wie im Einschmelzrohr. In allen Fällen blieb das Resultat negativ, sodass mir trotz der geringen Ausbeute nur der erste Weg übrig blieb.

p.Ditolylbromphenylphosphinsulfid.



Die der Formel entsprechende Menge Ditolylbromphenylphosphin (12 T.) und Schwefel (1 T.) wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung kurze Zeit am Rückflusskühler erwärmt und auf dem Wasserbade eingedampft.

Den krystallinischen Rückstand löste ich in heissem Alkohol. — Aus diesem schied sich das Sulfid in ziemlich grossen Krystallen aus. Es schmilzt bei 169°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

0,3121 g Substanz gaben 0,1766 g $BrSO_4$ = 0,0244 g S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 7,97 %	7,87 %.

Der Aluminiumchloridrückstand.

Zur Untersuchung im allgemeinen.

Die bei den Chlorphosphinen nach dem Ausschütteln mit Petroläther verbleibenden Rücnstände sind, wie schon Eingangs erwähnt, bei einigen teilweise untersucht worden. Isoliert wurde hierbei entweder die dem Chlorphosphin entsprechende phosphinige Säure oder die sekundäre Phosphinsäure. Der besseren Uebersicht halber sei das Skelett des Untersuchungsganges hier angeführt, der eingeschlagen wurde, um den bei der Darstellung des Bromphenylchlorphosphins in grosser Menge erhaltenen Rückstand einem eingehenden und systematischen Studium zu unterziehen.

Rückstand.

Nach dem Zersetzen mit Wasser.

I. In Alkohol löslicher Teil.

a.		b.	
In Ammoniak löslich.		In Ammoniak unlösl. in Natronlauge löslich.	
a_1	a_2	b_1	b_2
In Wasser unlöslich	In Wasser löslich	In Wasser unlöslich	In Wasser löslich

II. In Alkohol unlöslicher Teil.

α. In Natronlauge löslich.		β. In Natronlauge unlöslich mit Salzsäure behandelt.	
α_1 In Wasser unlöslich	α_2 In Wasser löslich	β_1 In Wasser unlöslich	β_2 I. Salzsäure unlöslich

Um in dem Rückstand nach der Abscheidung des Chlorphosphins weitere Umsetzungen zu vermeiden, ist es nötig, diesen in frischem Zustande zu verarbeiten. Er wurde zuerst immer durch möglichst wenig Wasser zersetzt, was unter starker Erwärmung und stürmischer Salzsäure-Entwickelung erfolgte. Das zurückbleibende braune, mit weissen Flocken durchsetzte, an der Luft zerfliessliche Pulver kochte ich dann 4 Stunden am Rückflusskühler mit 96 % Alkohol. In Lösung gingen 80—90 %.

I. Die alkoholische gelbe Flüssigkeit filtrierte ich ab und dampfte bis zur Syrupdicke ein. Der Filterrückstand wird später unter II. behandelt. Mit überschüssigem verdünnten Ammoniak wurde der damit in Anfang erstarrende Syrup innig zu einem feinen Brei verrieben und der ausgeschiedene weisse Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat versetzte ich heiss mit konzentrierter Salzsäure. Sofort setzte sich am Boden des Gefässes ein Oel a_1 ab, aus dem ich die bromphenylphosphinige Säure isolierte. Der überstehende wässerige Teil wurde mit a_2 bezeichnet, beim Eindampfen gewann ich hieraus die isomere Bromphenylphospinsäure E. Gundermann's.

Der mit b. bezeichnete Niederschlag löste sich in heisser Natronlauge. Die vom Aluminium befreite Lösung teilte sich mit überschüssiger konz. Natronlauge in eine ölige Schicht b_1 und eine wässerige b_2. Aus b_1 isolierte ich durch Fällen mit Salzsäure die in Wasser unlösliche Dibromdiphenylphosphinsäure und aus b_2 mehrere hochschmelzende bromhaltige Phosphinsäuren, die nicht weiter untersucht wurden.

Der Filterrückstand II. löste sich zum Teil in heisser Natronlauge. Das Unlösliche sei β. Das Filtrat α schied sich ebenfalls durch überschüssige konz. Natronlauge in eine ölige Schicht α_1 und in eine wässerige α_2. Aus α_1 isolierte ich dieselbe sekundäre Säure wie unter b_1. Aus α_2 erhielt ich wieder die Isobromphenylphosphinsäure α_2. Dem Rückstand β entzog ich durch Kochen mit Salzsäure wesentlich nur Aluminium. Das ungelöst bleibende β_2 bestand grösstenteils aus amorphen Phosphor.

Nach dem erwähnten 36stündigen Erhitzen von Brombenzol und Phosphortrichlorid waren die beiden ersten Reagentien nur zu etwa einem Drittel unter Abspaltung von Salzsäure zur Umsetzung gelangt. Aus dem, durch das Ausschütteln mit Petroläther erhaltenen Gemisch, gelang es mir das überschüssige Brombenzol, nicht aber das Phosphortrichlorid zurückzugewinnen. Dieses ging stets gleichzeitig mit dem Extraktionsmittel über, sodass dadurch beide unbrauchbar wurden. Um dies zu vermeiden, destillierte ich versuchsweise vor dem Ausschütteln den Kolbeninhalt aus dem Ölbade bis auf 150^0 ab, also ungefähr bis zum Siedepunkt des Brombenzols (155^0).

Von 120—150° ging nur noch wenig über, aber im Kolben, trat unter heftigem Aufschäumen eine lebhafte Reaktion ein. Nach dem Erkalten extrahierte ich wie sonst. Der ätherische Auszug mehrerer so behandelter Ansätze enthielt jedoch diesmal keine Spur Chlorphosphin. Die oberhalb 180° liegende Fraktion begann bei der nachherigen Vacuumdestillation bald zu verkohlen. — Die Erklärung zu diesem sonderbaren Verhalten gab der ebenfalls auf die beschriebene Weise untersuchte Aluminiumchloridrückstand, dessen gegen früher grössere Menge mir auffiel. Während sich beim Kochen desselben mit Alkohol sonst 80 % und mehr lösten, erreichte jetzt das Unlösliche, der Teil II, diesen Wert. Die Ausbeute an sekundärer Säure bei der Fraktion II α, überwog die der anderen Nebenprodukte ganz bedeutend, sodass dieser Körper jetzt Hauptreaktionsprodukt geworden war. Bei der hohen Temperatur hatte sich also unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids das gebildete primäre Chlorphosphin in das sekundäre umgesetzt, das später in Form der sekundären Säure isoliert wurde. Es ist jedenfalls nicht ausgeschlossen, auf diese Weise auch die sekundären Verbindungen anderer Chlorphosphine in Form ihrer Säuren in besserer Ausbeute oder wie hier als Hauptprodukt zu erhalten.

Zur Untersuchung im Besonderen.

a. Bromphenylphosphinige Säure.

$Br\,C_6\,H_4\,PO_2\,H_2$

Die vorhin erwähnte ölige Ausscheidung a, war nach dem Erkalten erstarrt und dann mit schönen glänzenden Krystallen durchsetzt. Sie wurde mit wasser-

freiem Aether behandelt, wobei die darin unlöslichen Krystalle als weisses Pulver zurückblieben. Dieses erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, durch seine mit der unter a_2 beschriebenen Säure völlig übereinstimmenden Eigenschaften als identisch damit.

Die ätherische Lösung von α_1 dampfte ich ein. Aus dem zurückbleibende zähen Oel war nach den gebräuchlichen Methoden mit den bekannten Lösungsmitteln nichts festes zu isolieren. Zahlreiche Analysen führten zu keinem aufklärenden Resultat. Die alkoholische Lösung schied beim Kochen mit Quecksilberchlorid reichlich Quecksilberchlorür aus. Bei der Destillation im Vakuum sowohl, wie bei gewöhnlichem Druck, trat unter starkem Aufschäumen Zersetzung ein. Das Destillat enthielt neben Wasser eine leicht bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit von ausgeprägtem Phosphingeruch. Ihr Siedepunkt ging konstant innerhalb weiter Grenzen in die Höhe, sodass eine Trennung in bestimmte Fraktionen nicht möglich war. In Natronlauge und Ammoniak löste sich das Oel glatt auf, welche Lösungen schon in der Kälte Kaliumpermanganat entfärbten, Anzeichen genug, dass eine Säure und zwar eine phosphinige Säure vorlag.

Ich oxidierte zunächst einen in Natronlauge gelösten Teil vollkommen mit Kaliumpermanganat, filtrierte vom ausgeschiedenen Manganniederschlag ab und zersetzte das Filtrat mit Salzsäure. Das abgesetzte, dem vorigen Oel ähnliche Produkt, war jedoch zur Isolierung der wahrscheinlich gebildeten Phosphinsäure nicht geeignet, weil harzige in Wasser unlösliche Nebenprodukte in grosser Menge mit ausfielen.

Nun suchte ich die phosphinige Säure als solche zu erhalten, indem ich das ursprüngliche Oel längere Zeit mit wässrigem Bariumhydroxyd kochte, von den ungelösten Anteilen abfiltrierte und das überschüssige Bariumhydroxyd durch Kohlensäure entfernte. Das konzentrierte Filtrat schied reichliche Quantitäten eines in glänzenden Blättchen krystallisierenden Bariumsalzes aus. Dieses löste ich in Salzsäure, dampfte zur Trockne ein und digerierte mit Alkohol, wodurch Bariumchlorid als unlöslich zurückblieb. Der Rückstand des eingedampften alkoholischen Filtrates löste sich in viel heissem Wasser. Beim Erkalten krystallisierten glänzende weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 142—143°, die alle Eigenschaften der bromphenylphosphinigen Säure zeigten, die ganz rein scharf bei 143° schmilzt. Die Analyse ergab folgendes.

0,2060 g Substanz lieferten 0,1721 g Ag Br = 0,0732 g Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 35,29 %	35,55 %

a_2 Isomere Bromphenylphosphinsäure

$Br . C_6 H_4 PO_3 H_2$

Beim Eindampfen der wässerigen Lösung a_2 krystallisierte die schon von E. Gundermann[1] erhaltene sogenannte isomere Bromphenylphosphinsäure in charakteristischen stark glänzenden, bis zu 2 cm. langen Blättchen. Sie hatte den angegebenen Schmelzpunkt 265°. Jedoch war bei dieser Temperatur kein eigentliches

1) Lieb. Ann. d. Chem. 293, 244.

Fliessen der Substanz, sondern nur ein starkes Zusammensintern zu bemerken. Die Analyse stimmte auf die obige Formel.

I. 0,1919 g Säure gaben 0,1535 g Ag Br = 0,0653 g Br.

0,3938 g lieferten 0,1998 g $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,0559 g P.

II. 0,1858 g verbrannten mit Kupferoxyd und Bleichromat zu 0,2076 g CO_2 = 0,0566 g C und 0,0451 g H_2O = 0,0050 g H_2.

0,1593 g gaben 0,1275 g Ag Br = 0,0542 g Br.

0,3241 g gaben 0,1470 g $Mg_2 P_2 O_7$ = 0,0411 g P.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 30,34 %	— %	30,48 %
H = 2,54 „	— „	2,78 „
Br = 33,78 „	34,03 „	34,05 „
P = 13,08 „	12,88 „	12,82 „

Die Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, Eisessig und Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in wasserfreiem Aether oder Benzol. Eine Löslichkeitsbestimmung im Vergleich zu der bei 202° schmelzenden p. Bromphenylphosphinsäure, mit der sie also gleiche prozentische Zusammensetzung hat, ergab folgenden bedeutenden Unterschied.

Lösungsmittel 96 % Alkohol. Temp. = 25°.

100 g Alkohol lösten 0,6698 g. Schm. 265°.

100 g Alkohol lösten 29,6210 g. Schm. 202°.

Bei der trockenen Destillation lieferte sie ebenfalls wie die p-Verbindung kohlehaltige Phosphorsäure und Brombenzol. Letzteres wurde durch seinen Siedepunkt

(155°) identifiziert. Nach einer Angabe E. Gundermanns[1] sollte die hochschmelzende Verbindung auch bei der trockenen Destillation der bromphenylphosphinigen Säure entstehen und im Rückstand neben der Bromphenylphosphinsäure enthalten sein. Bei zwei diesbezüglich unternommenen Versuchen konnte ich nur die Bildung der letzteren konstatieren.

Es war nun die Frage, wodurch die Isomerie bedingt sei. Zunächst suchte ich das Molekulargewicht festzustellen, um zu sehen, ob nicht Polymerie vorlag. Die Säure war in der Kälte in den brauchbaren Lösungsmitteln nur wenig löslich. Die Bestimmung in Alkohol nach der Beckmann'schen Siedepunktserhöhungsmethode, ergab wegen der auch hier nicht genügenden Löslichkeit kein massgebendes Resultat. Die mittlere Erhöhung des Siedepunktes war bei mehreren Bestimmungen mit durchschnittlich 0,525 prozentiger Lösung gleich 0,015°. Hieraus berechnet sich M zu 430, die Konstante = 12 gesetzt. Das Molekulargewicht der anderen Säure wurde nach derselben Methode zu 207 gefunden, mit 0,06° Erhöhung in 90 prozentiger Lösung, während 237 berechnet sind. Wollte man die Zahl 430 verwerten, so stimmt sie ungefähr auf die bimolekulare Verbindung M. berechnet = 474.

Zur Aufklärung versuchte ich die Substanz in ihre Komponenten zu spalten und erhitzte sie mit verdünnter Salzsäure 10 Stunden auf 200°. Bei niedriger Temperatur war die Einwirkung zu schwach. Das Druckrohr war nach dieser Zeit stark angegriffen, der Inhalt mit feinen darin untersinkenden Oeltröpfchen durchsetzt, die

1) Lieb. Ann. d. Chem. 293, 245.

dem aromatischen Geruch nach Monobrombenzol waren. Beim Eindampfen erhielt ich nur Phosphorsäure mit noch viel unveränderter Substanz, die stark mit schwer löslichen anorganischen vom Glase herrührenden Produkten verunreinigt war. Der Prozess war also wie bei der trockenen Destillation verlaufen, d. h. die Säure hatte sich in Brombenzol und Phosphorsäure gespalten, sich also genau wie die niedriger schmelzende p-Verbindung verhalten. Hatte die Säure wie diese nur einfaches Molekulargewicht, so konnte man o- oder m-Stellung des Phosphorsäurerestes zum Bromatom vermuten. Um dies aufzuklären untersuchte ich das Verhalten der Säure gegen Brom und erhitzte eine wässrige Lösung derselben zunächst am Rückflusskühler. Nach dreistündigem Kochen war keine Einwirkung zu bemerken. Ich gewann die ganze Säure unverändert wieder. Ein zweistündiges Erhitzen im Einschmelzrohr auf 150° hatte dasselbe Resultat. Erst bei 180° trat die Reaktion ein, die folgendermassen verlaufen sollte.

$$Br\,C_6\,H_4\,PO_3\,H_2 + Br_2 + H\,O\,H =$$
$$= (o.\,m.\text{ oder }p.)\,Br_2\,C_6\,H_4 + Br\,H + H_3\,PO_4.$$

Angewandt wurden 4,74 g Säure, 3,2 g Brom und 25 ccm. Wasser, welche drei Stunden auf 180° erhitzt wurden. Nach dem Erkalten hatte sich das gebildete Dibrombenzol als fester Körper ausgeschieden. Der überstehende farblose wässrige Teil war jedoch nicht wie erwartet klar, sondern vollständig mit glänzenden Krystallblättchen durchsetzt. Bei einem mit der niedriger schmelzenden Verbindung angestellten Versuch ging die Umsetzung schon bei 150° mit der berechneten Menge Brom, glatt im Sinne obiger Gleichung vor sich. Zu

dem vorigen fügte ich nun nochmals 3,2 g Brom und wiederholte das Erhitzen. Jetzt blieb der durch überschüssiges Brom gelb gefärbte wässrige Rohreninhalt klar und hinterliess beim Eindampfen nur Phosphorsäure. Beim Öffnen der Röhre war in beiden Fällen kein Druck zu konstatieren. Das ausgeschiedene Bromirungsprodukt war phosphorfrei. Es erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, durch seinen bei 89° liegenden Schmelzpunkt, als p-Dibrombenzol. Die o- und m-Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Es ist jedoch hiernach noch nicht als erwiesen zu betrachten, das in der Säure ebenfalls eine p-Verbindung vorliegt, denn unter der Annahme, dass die Isomerie auf der Stellung des Bromatoms beruht, lässt sich die Bildung des p-Dibrombenzols, so erklären. Bei der hohen Temperatur im Druckrohr tritt in die o- oder m-Monobromphenylphosphinsäure durch Substitution noch ein Bromatom ein, das zu dem schon vorhandenen die p-Stellung einnimmt. Hierauf spaltet sich die Dibromsäure in die erhaltenen Komponenten, da die Phosphinsäuren durch Einwirkung der Halogene bei Gegenwart von Wasser leicht in Phosphorsäure und Halogenkohlenwasserstoff gespalten werden.

Ich wiederholte den Versuch mit der einfachen berechneten Menge Brom und erhielt wieder dieselben Blättchen wie vorhin. Ihr ohne Umkrystallisieren bestimmter Schmelzpunkt lag bei 258—259°. Nach ihren Eigenschaften und ihrem qualitativen Verhalten war es unverändert gebliebene etwas verunreinigte Säure. Zu einer quantitativen Bestimmung reichte die Menge nicht aus. Der Mehrverbrauch an Brom zur

Beendigung der Reaktion rührt jedenfalls daher, dass teilweise noch höhere als zweifach bromierte Benzole gebildet werden, durch Einwirkung von noch nicht in Reaktion getretenem Brom auf schon gebildetes Dibrombenzol.

Einen sicheren Schluss auf die Konstitution der Säure lassen diese Arbeiten noch nicht zu und es muss daher die erste Annahme, dass Stellungsisomerie vorliegt, als die bis jetzt wahrscheinlichste festgehalten werden, darnach würde also die Verbindung o- oder m-Bromphenylphosphinsäure sein.

Dinitrobromphenylphosphinsäure.

$Br \cdot C_6 H_2 (NO_2)_2 PO_3 H_2$

Zur näheren Charakteristik der Säure untersuchte ich ihr Verhalten gegen konz. Salpetersäure.

Zur Nitrierung erhitzte ich die vorhin untersuchte Verbindung einige Minuten am Rückflusskühler mit der siebenfachen Menge rauchender Salpetersäure und dampfte zur Trockne ein. Aus Wasser schied sich die Nitrosäure in kleinen gelben Krystallen ab, die bei 205° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die Analyse zeigte, das zwei Nitrogruppen eingetreten waren.

0,1757 g Substanz lieferten 13 ccm N = 15,353 mgr bei 766 mm. und 15°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,56 %	8,74 %

Die auf gleiche Weise aus der bei 202° schmelzenden Verbindung dargestellte Nitrosäure enthält nur eine Nitrogruppe, krystallisiert in gelben Blättchen und schmilzt bei 185°.

Filterrückstand b.

Der aus dem gelben Syrup beim Verreiben mit wässrigem Ammoniak gebildete weisse Niederschlag besteht zum grössten Teil aus Aluminiumhydroxyd. Er löst sich fast völlig in verdünnter heisser Natronlauge. Geringe Mengen öliger Ausscheidungen wurden nicht untersucht. Aus der wasserhellen gereinigten Lösung wurde durch Kochen mit Salmiak das Aluminium als Hydroxyd gefällt und abfiltriert. Das Filtrat schüttelte ich mit konz. Natronlauge. Nach einiger Zeit trennte sich das Ganze in ein zu Boden sinkendes in konzentrierter Natronlauge unlösliches, wohl aber in Wasser lösliches Oel b_1 und in eine wässrige Schicht b_2. Letztere wurde solange mit Natronlauge versetzt, bis auf weiteren Zusatz nach einigem Stehen keine Trübung mehr eintrat.

b. Dibromdiphenylphosphinsäure.

$(BrC_6H_4)_2PO.O.H.$

Die beiden Schichten wurden im Scheidetrichter getrennt, b_1 in Wasser gelöst und heiss mit Salzsäure versetzt. Es schied sich ein in Wasser vollkommen unlösliches Oel ab, das in möglichst wenig Alkohol gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde. Nach acht Tagen hatte sich auf dem Boden der Schale ein Krystallagregat abgeschieden, das durch

Waschen mit kaltem Alkohol gänzlich von anhängendem Oel befreit werden konnte. Beim Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol erhielt ich schöne weisse radialförmig angeordnetnete Nadeln vom Schmelzpunkt 173°.

Nach ihren Eigenschaften und der Krystallform waren sie gleichbedeutend mit der bei α_1 erhaltenen sekundären Säure, die ganz rein bei 175° schmilzt. Ihr Schmelzpunkt geht jedoch, wie ich später fand, schon durch geringe, mit Alkohol schwer zu entfernende Unreinlichkeiten schnell herunter. Die Analyse zeigte etwas zu hohen Bromgehalt.

0,2900 g lieferten 0,2921 g AgBr = 0,1242 g Br.
0,3141 g gaben 0,0900 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0252 g P.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 42,55 %	42,88 %
P = 8,25 „	8,07 „

In der alkoholischen Mutterlauge vermutete ich noch viel der erhaltenen Säure, da die obige Ausbeute nur 5 g aus 150 g Oel betrug. Die weitere Gewinnung war indessen nicht so einfach wie die erste. Selbst nach 14tägigem Stehen blieb die konzentrierte Lösung syrupförmig. Ich nahm sie darauf mit der vierfachen Menge Alkohols auf und verdünnte heiss mit dem gleichen Volumen Wasser. Nach zwei Stunden hatte sich ein sehr dünnflüssiges Oel abgesetzt, das nicht weiter untersucht wurde. Der überstehende Teil hinterliess beim Eindampfen ein beinahe festes Produkt, dem jedoch jedwede Krystallisationsfähigkeit fehlte. — Die mit Ammoniak oder Kalilauge neutralisierten Lösungen krystallisierten ebenfalls nicht. Sie gaben mit Kupfersulfat oder Silbernitrat in Wasser unlösliche blaue resp.

weisse Niederschläge. Zersetzen derselben mit Schwefelwasserstoff hatte nicht den gewünschten Erfolg. Die neutrale Lösung in Kalilauge trübte sich auf starken Zusatz von Wasser und beim Ausschütteln mit Aether ging in diesen ein grosser Teil äusserst zäher harziger Substanzen über. Die so gereinigte Lösung ergab jedoch wieder, weder beim Eindampfen noch beim Zersetzen mit Säuren einen krystallinischen Körper. Ich fügte nun zu derselben überschüssiges Chlorbarium, wobei ich vorher ermittelt hatte, dass das Bariumsalz der reinen krystallisierten Säure leicht löslich in kaltem Wasser war. Eine sofort eintretende starke Trübung verschwand beim Umschütteln, da sich die unlöslichen Bestandteile als braunes Harz an der Gefässwandung festsetzten. Zu der klar abgegossenen Lösung, die jetzt das Bariumsalz enthalten musste, wenn noch sekundäre Säure vorhanden war, gab ich konzentrierte Salzsäure. Sofort setzte sich ein weisser flockiger Niederschlag ab, der sich zusammenballte und dann erstarrte. Derselbe stellte die gesuchte Verbindung dar, denn aus der Lösung in siedendem Alkohol krystallisierte beim Erkalten eine Säure, die sich durch ihre Eigenschaften als mit der ersten identisch erwies. In einem späteren Teil der Untersuchung bei α_1, erhielt ich dieselbe Substanz reiner und in besserer Ausbeute, sie soll deshalb erst dort genauer beschrieben werden.

b_2. Die im Scheidetrichter von b_1 getrennte wässrige Schicht b_2 behandelte ich kalt mit Salzsäure und erhielt einen festen weissen aluminiumfreien Niederschlag, der sich nicht ganz in viel heissem Wasser löste. Beim Erkalten schieden sich sternförmig angeordnete

Nadeln (Schm. 304 °), verwachsen mit kurzen dicken Säunel aus. (Schm. 310 °). — Ihrem Verhalten gemäss waren die Krystallagregate Säuren, beide Brom und Phosphor enthaltend. — Die hochschmelzende Säure löste sich viel schwerer in Wasser als wie die niedriger schmelzende. Aus vier kg Gesammtrückstand erhielt ich 2 g Schm. 304 ° und 4 g Schm. 310 °. Ein andermal erhielt ich eine Säure vom Schmelzpunkt 340 °.

Auf die weitere Untersuchung dieser Verbindungen wurde verzichtet, da diese Substanzen keine ständigen Produkte des Aluminiumchloridrückstandes bildeten und nur schwer zu reinigen waren.

II. Die durch Wasser zersetzten Aluminiumchloridrückstände liessen beim Kochen mit Alkohol etwa 20 % einer darin unlöslichen braungelben feinpulvrigen Substanz zurück, die mit II bezeichnet wurde. Sie löste sich unter lebhafter Phosphorwasserstoffentwicklung teilweise in heisser Natronlauge. Die filtrierte Lösung sei α und der Filterrückstand β genannt.

Das Filtrat α sonderte sich, gerade wie bei b_1 durch überschüssige konzentrierte Natronlauge in ein darin unlösliches, wohl aber in Wasser lösliches Oel α_1 und in eine wässerige Schicht α_2. Ich trennte beide im Scheidetrichter und verdünnte α_1 stark mit Wasser. Das Aluminium entfernte ich durch Kochen mit Chlorammonium und zersetzte das Filtrat heiss mit Salzsäure. Am Boden des Gefässes setzte sich ein braunes bald erstarrendes Harz ab. Ein Teil hiervon gab in Alkohol gelöst durch freiwillige Verdunstung des Lösungsmittels gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 162—164 °. Schneller gelangte ich zum Ziel durch

Lösen des Harzes in heissem Benzol. Beim Erkalten schieden sich in guter Ausbeute sofort schöne weisse zu Büscheln angeordnete Nadeln aus, die rasch erhitzt bei 162° schmolzen.

Die Untersuchung ergab, dass eine bromierte Phosphinsäure vorlag. In Wasser war sie gänzlich unlöslich, sehr leicht löslich in Alkalien. Beim Eintragen der getrockneten aus Benzol erhaltenen Krystalle in heisses wässriges Ammoniak wurde unter lebhaftem Aufschäumen reichlich Benzol frei. Die Analyse bestätigte, dass die Substanz dieses als Krystallbenzol gebunden enthielt. 1,2109 g der, wie ich später fand, noch ziemlich unreinen Verbindung verloren nach zweistündigem Erhitzen auf 110° 0,0987 g, was einem Verlust von 8,16 % entspricht. Die so vom Benzol befreite Säure krystallisierte jetzt aus Alkohol mit einem Schmelzpunkt von 171°. Ihr Gewicht blieb bis zum Schmelzen erhitzt konstant, sie scheidet sich also aus Alkohol unverändert aus. Der Säure haftete hartnäckig eine in Wasser schwer lösliche niedriger schmelzende Verunreinigung an, die durch Alkohol oder Benzol kaum zu entfernen war. Leichter gelang mir die Reinigung über das krystallisierte neutrale Ammoniumsalz, indem ich dessen sehr verdünnte wässrige Lösung (0,5 prozentig) mit Salzsäure behandelte. Die ausgeschiedene Säure krystallisierte ich aus Alkohol um. Ihr Schmelzpunkt stieg auf 175° und blieb nun konstant.

Die Analyse hatte folgendes Resultat. Die Kohlenstoffbestimmungen führte ich nach der Messinger'schen Methode aus, da ich im Kupferoxyd-Bleichromat-Rohr

keine übereinstimmende Resultate bekam. Auch mit Platinmohr verbrannt erhielt ich einen Wert, der um 4 % differierte. —

I. 0,2131 g lieferten 0,2999 g CO_2 = 0,0819 g C.
II. 0,2571 g lieferten 0,3592 g CO_2 = 0,0979 g C.
0,1811 g gaben 0,0456 g H_2O = 0,0051 g H_2.
0,1905 g ergaben 0,1915 g AgBr = 0,0815 g Br.
0,5353 g lieferten 0,1629 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0456 g P.
III. 0,1964 g gaben 0,2757 g CO_2 = 0,0752 g C.
0,1885 g gaben 0,1886 g AgBr = 0,0802 g Br.
0,3141 g lieferten 0,0906 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0254 g P.

Die Zahlen führten zu der Formel einer Dibromphenylphosphinsäure

$$(BrC_6H_4)_2PO.OH.$$

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	= 38,30 %	38,39 %	38,11 %	38,29 %
H	= 2,39 „	2,51 „	2,80 „	—
Br	= 42,55 „	—	42,77 „	42,57 „
P	= 8,25 „	—	8,51 „	8,07 „

Die Dibromdiphenylphosphinsäure bildet aus Alkohol gewonnen sternförmig angeordnete Prismen vom Schmelzpunkt 175°. Sie ist in Wasser unlöslich, verändert sich aber bei längerem Kochen damit. Sie löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol. Von letzterem bindet sie in reinem Zustande genau ein halbes Molekül.

$(BrC_6H_4)_2PO\,OH + \frac{1}{2}C_6H_6$ krystallisiert aus heissem Benzol beim Erkalten in konzentrischen Nadel-

büscheln, die je nach dem Erhitzen bei 164—165° schmelzen. Das Benzol entweicht schon vorher unter Aufschäumen und folgendem Zusammensintern.

1,7584 g verloren zwei Stunden auf 130° erhitzt 0,1684 g Benzol.

Berechnet:	Gefunden:
$^1/_2\,C_6H_6 = 9{,}40\,\%$	9,56 %

Eine trockene Destillation der Säure lieferte zuerst Wasser und Brombenzol, dann unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoffsäure reines Brombenzol, das durch seinen richtigen, bei 155° liegenden Siedepunkt identifiziert wurde. Im Reaktionskolben blieb kohlehaltige Phosphorsäure zurück. Um nachzuweisen in welcher Stellung sich das Bromatom zum Phosphorsäurerest befand, erhitzte ich 3,03 g mit 6,1 g Brom und Wasser 12 Stunden auf 180° im Schiessrohr, wobei sich nach folgender Gleichung ein Dibrombenzol bilden konnte.

$$(BrC_6H_4)_2\,POOH + 2\,Br_2 + 2\,H_2O = Br_2C_6H_4 + 2\,H.Br + H_3PO_4.$$

In der That wurde so leicht ein Dibrombenzol erhalten. Dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 89°, war also die para Verbindung. Es lag demnach die p.-Dibromdiphenylphosphinsäure vor.

Salze der sekundären Säure.

Das Natrium- und Kaliumsalz sind in Wasser leicht löslich, unlöslich in konzentrierter Lauge und scheiden sich daraus als schwere Oele ab. Das Barium-

und Calciumsalz lösten sich leicht in Alkohol, ersteres leicht, letzteres schwer in Wasser. Die Einzeluntersuchung der Salze ergab folgendes

Neutrales Ammoniumsalz.

$(Br . C_6 H_4)_2 PO . O N H_4 + H_2 O$.

Die Säure löste sich leicht unter Erwärmung in wässrigem Ammoniak. Den von diesem zugegebenen Ueberschuss entfernte ich durch Erhitzen. Aus der konzentrierten Lösung schied sich das Salz in, dem trikl. System angehörigen, glasglänzenden, farblosen, bis 0,5 cm. grossen Krystallen, von tafelartigen Habitus ab. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 228—229°. An der Luft beständig, verwittert es allmählich über Schwefelsäure im Vacuum unter Verlust seines Krystallwassers. Auf 110° erhitzt verliert es dieses und die Hälfte seines Ammoniaks, den Rest erst bei 228°.

0,8961 g des Salzes verloren nach dreitägigem Evakuieren über Schwefelsäure 0,0398 g. Die Substanz war jetzt ziemlich hygroskopisch.

0,5782 g verloren eine Stunde auf 228° erhitzt 0,0660 g Ammoniak und Wasser.

0,2077 g lieferten 6,6 ccm N = 7,7682 mgr bei 770,5 mm. und 17°.

0,1818 g gaben 0,1668 g Ag Br = 0,0710 g Br.

Berechnet:		Gefunden:
$H_2 O$ =	4,38 %	4,44 %
$H_2 O + NH_3$ =	8,51 „	8,59 „
N =	3,40 „	3,74 „
Br =	39,83 „	39,04 „

Neutrales Silbersalz.

$(Br\ C_6\ H_4)_2\ PO\ O\ Ag.$

Es fiel auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässrigen Lösung des vorherigen als ein im Wasser und Alkohol unlösliches, lichtbeständiges, weisses Pulver aus. Dieses Salz zeigte jedoch einen Mindergehalt an Silber von durchschnittlich 1,41%. Erst wenn ich die Fällung in alkoholischer Lösung vornahm, hatte es die verlangte Zusammensetzung, war aber dann etwas lichtempfindlich. Es löst sich leicht in Ammoniak und Salpetersäure

0,4781 g gaben 0,1863 g Ag Br = 0,1072 g Ag

0,3069 g lieferten 0,1176 g Ag Br = 0,0676 g Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 22,36 %	22,38 u. 22,03 %

Saures Ammoniumsalz.

$(Br\ C_6\ H_4)_2\ PO\ .\ OH\ (Br\ C_6\ H_4)_2\ PO\ .\ O\ NH_4$

Trotzdem die sekundäre Säure einbasisch ist und daher nur eine Reihe von Salzen zu erwarten war, bildet sich doch durch Addition von je einem Molekül Säure und neutralem Ammoniumsalz eine saure Verbindung. Zur Darstellung hielt ich eine wässrige Lösung des neutralen Salzes mit überschüssiger, grob pulverisierter Säure, einige Zeit in lebhaftem Sieden. Aus dem Filtrat schieden sich bald kleine verfilzte weisse Nadeln ab. Sie enthielten kein Krystallwasser, waren in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht hingegen in Alkohol. Schmelzpunkt 220°.

Analysiert gaben 0,3406 g Substanz 6,1 ccm N = 7,2072 mgr bei 763 mm. und 14°.

0,2023 g lieferten 0,1991 g Ag Br = 0,0846 g Br.

Berechnet:	Gefunden:
N = 1,82 %	2,09 %
Br = 41,61 „	41,88 „

Saures Silbersalz.

$(Br\ C_6\ H_4)_2\ PO\ .\ OH\ (Br\ C_6\ H_4)_2\ PO.O\ Ag.$

Zu der Lösung des sauren Ammoniumsalzes in viel heissem Wasser gab ich Silbernitratlösung. Der sich ausscheidende voluminöse, weisse, lichtbeständige Niederschlag war unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, schwärzte sich aber beim Kochen damit. Der Silbergehalt war je nach der Darstellung verschieden, im Mittel betrug er 20,90 % während 12,57 % berechnet sind. Hiernach bildete sich also nur wenig des sauren Silbersalzes, was jedenfalls darauf beruht, dass die Ammoniumverbindung in wässriger Lösung teilweise in freie Säure und neutrales Ammoniumsalz dissoziiert Nahm ich die Fällung mit Silbernitrat in rein alkoholischer Lösung vor, so fand ich fast denselben Silbergehalt wie für das neutrale Salz, Berechnet 22,30 %; Gefunden 21,92 %; sodass hier die Dissoziation wohl eine vollkommenere war.

Dibromdinitrodiphenylphosphinsäure.

$(Br\ C_6\ H_3\ NO_2)_2\ PO\ .\ OH.$

Diese Verbindung ist leicht und in guter Ausbeute zu erhalten, wenn man die sekundäre Säure mit der sechsfachen Menge rauchender Salpetersäure 5 Minuten am Rückflusskühler erwärmt. Beim Eindampfen bleibt

sie in zusammenhängenden gelben Krystallen zurück, die sich aus Alkohol in grossen gelbgrünen Warzen absetzten. In der Mutterlauge ist keine isomere Verbindung enthalten. Die Nitrosäure ist in Wasser fast unlöslich, in Benzol schwer und in heissem Alkohol und Eisessig leicht löslich. Sie schmilzt bei 228°. Höher erhitzt zersetzt sie sich plötzlich unter Feuerscheinung. Stickstoffbestimmungen gaben keine übereinstimmenden Resultate, weil die Verbrennung im Rohr stets explosionsartig verlief. Ich bestimmte deshalb den Bromgehalt der Säure.

0,1950 g gaben 0,1524 g Ag Br = 0,0683 g Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 34,33 %	34,29 %

Ammoniumsalz

$(Br\,C_6\,H_3\,NO_2)_2\,PO\,.O\,NH_4$.

Löst man die Nitrosäure in überschüssigem wässrigem Ammoniak, so scheidet sich das Salz aus der konzentrierten, durch das Eindampfen neutral gewordenen Lösung, in gelben, wasserfreien, grob krystallinischen Krusten ab, die zwischen 244—246° schmelzen. Sie besitzen einen intensiv bitteren Geschmack und sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Auf dem Platinblech erhitzt verpufft die Verbindung, aber weniger heftig wie die freie Säure.

Zur Stickstoffbestimmung verteilte ich die Substanz in einer längeren, als der gebräuchlichen Schicht feinen Kupferoxyds. Die Erhitzung des Rohres musste sehr

vorsichtig geschehen, um plötzliche Gasentwicklung zu vermeiden.

0,1860 g lieferten 14,6 ccm. N = 16,8776 mgr bei 750 mm. und 15°.

0,2479 g gaben 0,1926 g Ag Br = 0,0819 g Br.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,69 %	9,08 %
Br = 33,12 „	33,06 „

Silbersalz.

$(Br\,C_6\,H_3\,NO_2)_2\,PO\,.\,O\,Ag.$

Das Ammoniumsalz und Silbernitrat, beide in wässriger Lösung zusammengebracht liessen das Salz als gelben am Licht beständigen Niederschlag ausfallen, der sich nicht in Wasser, leicht hingegen in Ammoniak und Salpetersäure löste.

Analysiert gaben 0,2565 g Substanz 0,0822 g Ag Br = 0,0472 g Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 18,85 %	18,40 %

Dibromdiamidodiphenylphosphinsäure.

$(Br\,C_6\,H_3\,NH_2)_2\,PO\,.\,OH.$

Diese Verbindung stellte ich durch Reduktion der Nitrosäure in alkoholisch salzsaurer Lösung mit feingeschnittenem Zinn dar, dessen Menge nach folgender Gleichung berechnet wurde.

(Auf 5,6 Säure 7,1 g Zinn)

$$(Br\,C_6\,H_3\,NO_2)_2\,PO\,.\,OH + 6\,Sn + 12\,HCl =$$
$$(Br\,C_6\,H_3\,NH_2)_2\,PO\,OH + 6\,Sn\,Cl_2 + 4H_2O.$$

Das Zinn löste sich allmählich unter schwacher Wasserstoffentwicklung und geringer Erwärmung auf, bei gleichzeitiger Entfärbung der anfangs gelben Lösung. Ich beendigte die Reaktion durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Eine Trübung wie sie bei der Amidobromphenylphosphinsäure beobachtet wurde, trat während der ganzen Dauer der Reduktion nicht ein. Das Zinn wurde aus der stark mit Wasser verdünnten heissen Lösung quantitativ durch Schwefelwasserstoff entfernt. Der nach dem Eindampfen der anfangs farblosen Lösung verbleibende braune Syrup löste sich zum Unterschied der früher beschriebenen Amidosäure glatt in wenig Alkohol auf. Beim Verdünnen mit gleichem Volumen Wasser bildete sich ein amorpher brauner Niederschlag, der sich beim Erhitzen wieder teilweise löste. Nach dem Erkalten dieser filtrierten Lösung hatten sich kleine sandartige braune Krystalle ausgeschieden, welche die gesuchte Säure darstellten. Sie schmilzt unter Schwärzung zwischen 207° und 208°, ist leicht löslich in Alkohol, nur wenig in heissem Wasser. Ihre Lösung in wässrigem Alkohol bräunt sich an der Luft schneller wie die der primären Säure, jene ist also weniger beständig. Im Zusammenhang damit steht auch wohl die im Vergleich zu dieser viel geringere Ausbeute an krystallisiertem Produkt. Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes:

0,2155 g lieferten 13,1 ccm. N = 15,379 mgr bei 762 mm. und 15°.

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,90 %	7,15 %

Silbersalz.

$(Br\,C_6\,H_3\,NH_2)_2\,PO\,.\,O\,Ag.$

Eine schwach ammoniakalische Lösung der Säure erhitzte ich kurze Zeit zur Entfernung des geringen Ueberschusses am Ammoniak. Der sich nach dem Erkalten durch Silbernitratlösung ausscheidende gelbweisse Niederschlag wurde beim Trocknen am Licht braun. Er löste sich leicht in Ammoniak und Salpetersäure, nicht in Wasser.

0,1195 g gaben 0,0442 g AgBr = 0,0252 g Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 21,05 %	21,20 %

α_2. Durch Kochen mit Natronlauge des in Alkohol unlöslichen Teil II des Gesamtrückstandes, erhielt ich ein Filtrat α_1 das sich durch einen Ueberschuss an Lauge in zwei Schichten sonderte. Die ölige und schwere α_1 wurde eben beschrieben; aus der wässrigen α_2 entfernte ich das Aluminium als Hydroxyd wie vorhin und setzte dem heissen Filtrat Salzsäure zu, wodurch glänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 365° ausfielen. Die qualitative Prüfung zeigte, dass diese noch Aluminium enthielten. Ich löste sie daher in aus Natriummetall hergestellter Natronlauge und wiederholte das Kochen mit Chlorammonium. Aus dem wieder mit Salzsäure behandelten Filtrat schieden sich beim Erkalten jetzt lange glänzende Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 265° lag. Die nähere Untersuchung ergab, dass es eine Phosphinsäure war und zwar erwies sie sich als identisch mit der unter a_2 gewonnenen isomeren Bromphenylphosphinsäure.

β. Der nach dem Behandeln mit Natronlauge verbleibende dunkelbraune Filterrückstand β löste sich zum Teil in viel heisser Salzsäure. Die Lösung β_1 enthielt viel Aluminium, das ich durch überschüssiges Ammoniak fällte. Das stark eingedampfte Filtrat schied durch Salzsäurezugabe nur etwas braunes Oel ab, das nicht weiter untersucht wurde. Die in der heissen Salzsäure unlösliche Substanz β_2 war meistens amorpher Phosphor. Dass dieser vorhanden war, bewies schon das vorhin erwähnte Auftreten von Phosphorwasserstoff beim Kochen mit Natronlauge. Auf dem Platinblech erhitzt, trat schwache Verkohlung unter reichlicher Entwickelung von Phosphorsäureanhydriddämpfen ein.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer für die mir dabei bereitwilligst gewährte Unterstützung und Belehrung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.